

**POLYMERIC COMPOUND FOR USE IN PHOTORESIST AND COMPOSITION FOR USE IN PHOTORESIST**

**Patent number:** JP2003160612  
**Publication date:** 2003-06-03  
**Inventor:** TSUTSUMI KIYOHARU  
**Applicant:** DAICEL CHEM  
**Classification:**  
- **international:** C08F16/14; G03F7/033; G03F7/039; H01L21/027  
- **european:**  
**Application number:** JP20010359905 20011126  
**Priority number(s):** JP20010359905 20011126

**Abstract of JP2003160612**

<P>PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymeric compound for use in photoresist that has excellent etching resistance and can form a fine pattern precisely. <P>SOLUTION: This polymeric compound for use in photoresist is obtained by homopolymerizing or copolymerizing at least one kind of a vinyl ether compound or at least one kind of the vinyl ether compound with other polymerizable compound. Preferably, at least one of the vinyl ether compound has an alicyclic hydrocarbon structure. The alicyclic hydrocarbon structure includes, for example, a cyclohexane ring, an adamantane ring, a norbornane ring, an isobornane ring, a tricyclodecane ring and a tetracyclodecane ring, etc. The alicyclic hydrocarbon structure may be substituted by a polar functional group such as, for example, a hydroxyl group, an oxo group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group or a lactone ring group.  
<P>COPYRIGHT: (C)2003,JPO

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-160612

(P2003-160612A)

(43) 公開日 平成15年6月3日 (2003.6.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 16/14		C 0 8 F 16/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	4 J 1 0 0
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-359905 (P2001-359905)

(22) 出願日 平成13年11月26日 (2001. 11. 26)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 堤 聖晴

兵庫県姫路市網干区新在家940

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用高分子化合物及びフォトレジスト用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐エッチング性に優れ、微細なパターンを精度よく形成できるフォトレジスト用高分子化合物を得る。

【解決手段】 少なくとも1種のビニルエーテル化合物、又は少なくとも1種のビニルエーテル化合物と他の重合性化合物とを単独又は共重合することにより得られるフォトレジスト用高分子化合物。前記ビニルエーテル化合物の少なくとも1種は脂環式炭化水素構造を有するのが好ましい。脂環式炭化水素構造には、例えば、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシクロデカン環などが含まれる。脂環式炭化水素構造は、例えば、ヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基又はラクトン環式基などの極性官能基で置換されていてもよい。

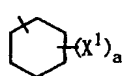
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種のビニルエーテル化合物、又は少なくとも 1 種のビニルエーテル化合物と他の重合性化合物とを単独又は共重合することにより得られるフォトレジスト用高分子化合物。

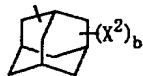
【請求項 2】 ビニルエーテル化合物の少なくとも 1 種が脂環式炭化水素構造を有する請求項 1 記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項 3】 脂環式炭化水素構造が、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、トリシクロデカン環又はテトラシクロデカン環である請求項 2 記載のフォトレジスト用高分子化合物。

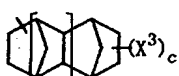
【請求項 4】 脂環式炭化水素構造が極性官能基で置換されている請求項 2 又は 3 記載のフォトレジスト用高分子\*



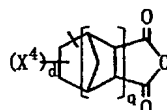
(5)



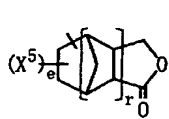
(6)



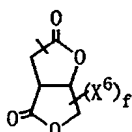
(7)



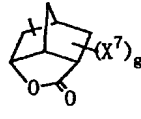
(8)



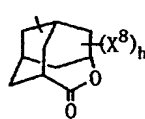
(9)



(10)



(11)



(12)

(式中、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶、X⁷、X⁸は、各環を構成する原子に結合している置換基であり、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、又は保護基で保護されていてもよいアシル基を示す。X¹が 2 以上の場合、それらは互いに結合して、式中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子と共に 4 員以上の環を形成していてもよい。a、b、c、d、e、f、g、h は 0 以上の整数を示す。a、b、c、d、e、f、g 又は h が 2 以上の場合、括弧内の置換基は同一であってもよく異なってもよい。p、q、r は 0～3 の整数を示す) で表される何れかの環式基を示し、W は 2 価の炭化水素基を示す。R²、R³ 及び R⁴ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。n は 0 又は 1 を示し、m は 1～8 の整数を示す。m が 2 以上の場合、括弧内の基は同一であってもよく異なってもよい] で表される化合物である請求項 1 記載のフォトレジスト用高分子化合物。

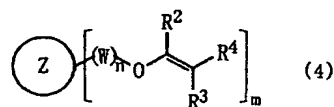
【請求項 7】 Fedors の方法による溶解度パラメーターの値が 19.5～24.5 (J/cm³)¹/² の範囲である請求項 1～6 の何れかの項に記載のフォトレジ

\* 子化合物。

【請求項 5】 極性官能基がヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基又はラクトン環式基である請求項 4 記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項 6】 ビニルエーテル化合物の少なくとも 1 種が、下記式 (4)

【化 1】



(4)

【式中、環 Z は下記式 (5)～(12)

【化 2】

スト用高分子化合物。

【請求項 8】 請求項 1～7 の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 8 記載のフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用的高分子化合物と、この高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造工程で用いられるポジ型フォトレジストは、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウエハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性等の特性を兼ね備えていなくてはならない。該ポジ型フォトレジストは、一般に、主剤であるポリマーと、光酸発生剤と、上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられるが、用途に応じたレジストを調製するには、主剤であるポリマーが上記の各特性をバランス良く備えていることが極めて重要である。

【0003】半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。このArFエキシマレーザー露光機に用いられるレジスト用ポリマーのモノマーユニットとして、前記波長に対して透明度が高く、且つエッチング耐性のある脂環式炭化水素骨格を含む（メタ）アクリル酸エステルに対応するユニットを用いることが提案されている。また、基板に対する密着性を高めるため、極性官能基で置換された脂環式炭化水素骨格を含む（メタ）アクリル酸エステルに対応するユニットをポリマー鎖に組み込むことも行われている。しかし、これらのフォトレジスト用高分子化合物は耐エッチング性等の点で必ずしも十分満足できるものではなかった。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、耐エッチング性に優れ、微細なパターンを精度よく形成できるフォトレジスト用高分子化合物を提供することにある。本発明の他の目的は、基板に対して優れた密着性を有し、しかも高い透明性、アルカリ可溶性及び耐エッチング性を備えたフォトレジスト用高分子化合物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、微細なパターンを高い精度で形成できるフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ビニルエーテル化合物又はビニルエーテル化合物を少なくとも含む単量体混\*

\*化合物を重合して得られるポリマーをフォトレジスト用樹脂として用いると、高い耐エッチング性を示し、微細なパターンを精度よく形成できることを見出し、本発明を完成した。

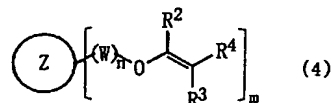
【0006】すなわち、本発明は、少なくとも1種のビニルエーテル化合物、又は少なくとも1種のビニルエーテル化合物と他の重合性化合物とを単独又は共重合することにより得られるフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

【0007】このフォトレジスト用高分子化合物において、前記ビニルエーテル化合物の少なくとも1種は脂環式炭化水素構造を有するのが好ましい。脂環式炭化水素構造には、例えば、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシクロドデカン環などが含まれる。

【0008】脂環式炭化水素構造は、例えば、ヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基又はラクトン環式基などの極性官能基で置換されていてもよい。

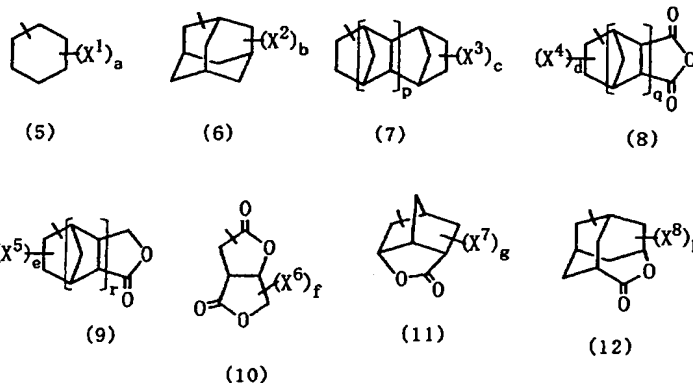
【0009】ビニルエーテル化合物の少なくとも1種が、下記式(4)

#### 【化3】



【式中、環Zは下記式(5)～(12)

#### 【化4】



（式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ は、各環を構成する原子に結合している置換基であり、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、又は保護基で保護されていてもよいアシル基を示す。 $X^1$ が2以上の場合、それらは互いに結合して、式中のシクロヘキ

サン環を構成する炭素原子と共に4員以上の環を形成していてもよい。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ は0以上の整数を示す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 又は $h$ が2以上の場合、括弧内の置換基は同一であってもよく異なってもよい。 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は0～3の整数を示す)で表される何れかの環式基を示し、 $W$ は2価の炭化水素基を示す。 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $n$ は0又は1を示し、 $m$ は1～8の整数を示す。 $m$ が2以上の場合、括弧内の基は同一であってもよく異なってもよい]で表される化合

物であってもよい。

【0010】前記フォトレジスト用高分子化合物において、Fedorsの方法による溶解度パラメーターの値が $19.5 \sim 24.5$  ( $J/cm^3$ )<sup>1/2</sup>の範囲であるのが好ましい。

【0011】本発明は、また、上記のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

【0012】本発明は、さらに、上記のフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供する。

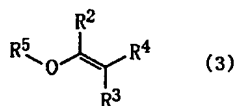
【0013】なお、本明細書におけるビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物には、ビニル基の水素原子が置換基で置換された化合物も含まれるものとする。また、遷移元素とは、周期表IIIA族元素、IVA族元素、VA族元素、VIA族元素、VIIA族元素、VIII族元素及びIB族元素を意味する。本明細書における「有機基」とは、炭素原子含有基だけでなく、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン酸基などの非金属原子含有基を含む広い意味で用いる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、少なくとも1種のビニルエーテル化合物、又は少なくとも1種のビニルエーテル化合物と他の重合性化合物とを単独又は共重合することにより得られるポリマーで構成されている。

【0015】前記ビニルエーテル化合物には、例えば、下記式(3)

#### 【化5】



(式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 $R^5$ は有機基を示す)で表される化合物が含まれる。

【0016】 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ における有機基としては、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基、複素環式基、置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など)、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基、アシル基(アセチル基等の脂肪族アシル基;ベンゾイル基等の芳香族アシル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等の $C_{1-6}$ アルコキシ基など)、N、N-置換アミノ基(N、N-ジメチルアミノ基、ピペリジノ基など)など、及びこれらが2以上結合した基などが挙げられ、 $R^5$ における有機基としては、例えば、炭化水素基、複

素環式基など、及びこれらが2以上結合した基などが挙げられる。前記カルボキシル基などは有機合成の分野で公知乃至慣用の保護基で保護されていてもよい。前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。これらの有機基のなかでも、炭化水素基、複素環式基などが好ましい。

【0017】前記炭化水素基及び複素環式基には、置換基を有する炭化水素基及び複素環式基も含まれる。前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの結合した基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、デシル、ドデシル基などの炭素数1~20(好ましくは1~10、さらに好ましくは1~3)程度のアルキル基;ビニル、アリル、1-ブテニル基などの炭素数2~20(好ましくは2~10、さらに好ましくは2~3)程度のアルケニル基;エチニル、プロピニル基などの炭素数2~20(好ましくは2~10、さらに好ましくは2~3)程度のアルキニル基などが挙げられる。

【0018】脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~8員)程度のシクロアルキル基;シクロペンテニル、シクロヘキセニル基などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~8員)程度のシクロアルケニル基;パーヒドロナフタレン-1-イル基、ノルボルニル、アダマンチル、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン-3-イル基などの橋かけ環式炭化水素基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル基などの炭素数6~14(好ましくは6~10)程度の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0019】脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した炭化水素基には、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル基などのシクロアルキル-アルキル基(例えば、 $C_{3-20}$ シクロアルキル- $C_{1-4}$ アルキル基など)などが含まれる。また、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した炭化水素基には、アラルキル基(例えば、 $C_{7-18}$ アラルキル基など)、アルキル置換アリール基(例えば、1~4個程度の $C_{1-4}$ アルキル基が置換したフェニル基又はナフチル基など)などが含まれる。

【0020】好ましい炭化水素基には、 $C_{1-10}$ アルキル基、 $C_{2-10}$ アルケニル基、 $C_{2-10}$ アルキニル基、 $C_{3-15}$ シクロアルキル基、 $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基、 $C_{3-15}$ シクロアルキル- $C_{1-4}$ アルキル基、 $C_{7-14}$ アラルキル基等が含まれる。

【0021】上記炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシル基、置換オ

キシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基など）、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、複素環式基などを有していてもよい。前記ヒドロキシル基やカルボキシル基は有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。また、脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基の環には芳香族性又は非芳香属性の複素環が縮合していてもよい。

【0022】前記R<sup>2</sup>等における複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾール、γ-ブチロラクトン環などの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリン環などの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメン、クロマン、イソクロマン環などの縮合環、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン環、3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オン環などの橋かけ環）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール環などの5員環、4-オキソ-4H-チオピラン環などの6員環、ベンゾチオフェン環などの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール環などの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジン環などの6員環、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリン環などの縮合環など）などが挙げられる。上記複素環式基には、前記炭化水素基が有していてもよい置換基のほか、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）などの置換基を有していてもよい。

【0023】好ましいR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>には、水素原子及び炭化水素基（例えば、C<sub>1-10</sub>アルキル基、C<sub>2-10</sub>アルケニル基、C<sub>2-10</sub>アルキニル基、C<sub>3-15</sub>シクロアルキル基、C<sub>6-10</sub>芳香族炭化水素基、C<sub>3-12</sub>シクロアルキル-C<sub>1-4</sub>アルキル基、C<sub>7-14</sub>アラルキル基など）などが含まれる。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>として、水素原子、メチル基などのC<sub>1-3</sub>アルキル基が特に好ましい。

【0024】本発明のフォトレジスト用高分子化合物において、前記ビニルエーテル化合物の少なくとも1種は脂環式炭化水素構造を有するのが好ましい。脂環式炭化水素構造には、例えば、シクロヘキサン環、アダマンタ

ン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシクロデカン環などが含まれる。

【0025】脂環式炭化水素構造は、例えば、ヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基又はラクトン環式基などの極性官能基で置換されていてもよい。上記アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基などが含まれる。なお、ラクトン環式基で置換された脂環式炭化水素構造とは、脂環式炭化水素環とラクトン環（好ましくは5~7員ラクトン環）とが縮合した環構造を意味する。

【0026】脂環式炭化水素構造を有するビニルエーテル化合物の代表的な例として、前記式(4)で表される化合物が挙げられる。

【0027】前記X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>、X<sup>8</sup>は各環（式中に示される環、例えばシクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン環、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3,5-ジオン環、γ-ブチロラクトン環、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オン環、3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オン環、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン環など）を構成する原子に結合している置換基を示す。X<sup>1</sup>等におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素原子などが挙げられる。X<sup>1</sup>等におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などのC<sub>1-10</sub>アルキル基（好ましくは、C<sub>1-5</sub>アルキル基）などが挙げられる。X<sup>1</sup>等におけるハロアルキル基としては、例えば、クロロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル基などのC<sub>1-10</sub>ハロアルキル基（好ましくは、C<sub>1-5</sub>ハロアルキル基）が挙げられる。X<sup>1</sup>等におけるアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル基などが挙げられる。アリール基の芳香環は、例えば、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基、トリフルオロメチル基などC<sub>1-5</sub>ハロアルキル基、ヒドロキシル基、メトキシ基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基などのアシル基等の置換基を有していてもよい。

【0028】X<sup>1</sup>等におけるヒドロキシル基及びヒドロキシメチル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基、例えば、アルキル基（例えば、メチル、*t*-ブチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基など）、アルケニル基（例えば、アリル基など）、シクロアルキル基（例え

ば、シクロヘキシル基など)、アリール基(例えば、2, 4-ジニトロフェニル基など)、アラルキル基(例えば、ベンジル基など);置換メチル基(例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基など)、置換エチル基(例えば、1-エトキシエチル基など)、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、1-ヒドロキシアルキル基(例えば、1-ヒドロキシエチル基など)等の、ヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基;アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ピバロイル基などのC<sub>1-6</sub>脂肪族アシル基;アセトアセチル基;ベンゾイル基などの芳香族アシル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、置換シリル基(例えば、トリメチルシリル基など)など、及び、分子内にヒドロキシル基(ヒドロキシメチル基を含む)が2以上存在するときには、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基(例えば、メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、ベンジリデン基など)などが例示できる。

【0029】X<sup>1</sup>等におけるアミノ基の保護基としては、例えば、前記ヒドロキシル基の保護基として例示したアルキル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。

【0030】X<sup>1</sup>等におけるカルボキシ基、スルホ基の保護基としては、例えば、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ基などのC<sub>1-6</sub>アルコキシ基など)、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、トリアルキルシリルオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、ヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基、アラルキルカルボニルヒドラジノ基などが挙げられる。

【0031】X<sup>1</sup>等におけるアシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ピバロイル基などのC<sub>1-6</sub>脂肪族アシル基;アセトアセチル基;ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アシル基の保護基としては有機合成分野で慣用の保護基を使用できる。アシル基の保護された形態としては、例えば、アセタール(ヘミアセタールを含む)などが挙げられる。

【0032】X<sup>1</sup>が2以上の場合、それらが互いに結合して、式(5)中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子と共に形成する4員以上の環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、パーヒドロナフタレン環(デカリン環)などの脂環式炭素環;γ-ブチロラクトン環、δ-バレロラクトン環などのラクトン環などが挙げられる。

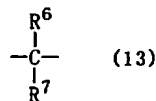
【0033】a、b、c、d、e、f、g、hは、例えば0~5の整数、好ましくは0~3の整数である。

【0034】Wは2価の炭化水素基を示す。2価の炭化水素基には、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基及びこれらが2以上結合した炭化水素基が含まれる。これらの炭化水素基には1価の炭化水素基(脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらが2以上結合した炭化水素基)が1又は2以上結合していてもよい。また、2価の炭化水素基には置換基を有する炭化水素基も含まれる。置換基としては、前記環Zの置換基X<sub>1</sub>等と同様の基が挙げられる。

【0035】2価の炭化水素基の代表的な例として、例えば、メチレン、メチルメチレン、エチルメチレン、ジメチルメチレン、エチルメチルメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン基などのアルキレン基;プロペニレン基などのアルケニレン基;1, 3-シクロペンチレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基;シクロプロピレン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン基などのシクロアルキリデン基;フェニレン基などのアリーレン基;ベンジリデン基などが挙げられる。

【0036】Wの好ましい例には、例えば、下記式(13)

【化6】



(式中、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示す。R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に脂環式環を形成していてもよい)で表される基が含まれる。

【0037】R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>における炭化水素基としては、R<sup>2</sup>等における炭化水素基と同様の基が挙げられる。前記炭化水素基には置換基を有する炭化水素基も含まれる。置換基としては、前記R<sup>2</sup>等における炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基、あるいは前記環Zの置換基X<sub>1</sub>等と同様の基が例示される。

【0038】好ましいR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>には、水素原子;メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基等のC<sub>1-10</sub>アルキル基(特に、C<sub>1-5</sub>アルキル基);シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の置換基を有していてもよいシクロアルキル基;ノルボルナン-2-イル基、アダマンタン-1-イル基などの置換基を有していてもよい橋かけ環式基などが含まれる。シクロアルキル基や橋かけ環式基が有していてもよい置換基として、例えば前記置換基X<sub>1</sub>等と同様の、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていて

もよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、保護基で保護されていてもよいアシル基などが挙げられる。

【0039】 $m$ は好ましくは1~4の整数、さらに好ましくは1~3の整数である。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は前記と同様である。なお、 $n=0$ で且つ $m=1$ の場合、式(5)において $a$ は1以上であり、式(6)において $b$ は1以上であり、式(7)において、 $p=0$ 又は1のときは $c$ は1以上であり、 $p=0$ で且つ $c=1$ のときは $X^3$ はヒドロキシル基以外の基であってもよい。

【0040】式(4)で表されるビニルエーテル化合物の代表的な例には以下の化合物が含まれる。環Zが式(5)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、シス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、トランス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、1-イソプロピル-4-メチル-2-ビニルオキシシクロヘキサン、2-ビニルオキシ-7-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-6-オン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。環Zが式(5)で表される基であるビニルエーテル化合物のなかでも、特に、 $X^1$ が $C_{1-5}$ アルキル基で $a=1\sim3$ である化合物、 $X^1$ が2個結合して式中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子と共に脂環式炭素環又はラクトン環を形成している化合物が好ましい。また、 $a=0$ である化合物も好ましい。

【0041】環Zが式(6)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、2-メチル-2-ビニルオキシアダマンタン、2-エチル-2-ビニルオキシアダマンタン、1, 3-ビス(ビニルオキシ)アダマンタン、3-ビニルオキシ-1-アダマンタノール、1, 3, 5-トリス(ビニルオキシ)アダマンタン、3, 5-ビス(ビニルオキシ)-1-アダマンタノール、5-ビニルオキシ-1, 3-アダマンタンジオール、1, 3, 5, 7-テトラキス(ビニルオキシ)アダマンタン、3, 5, 7-トリス(ビニルオキシ)-1-アダマンタノール、5, 7-ビス(ビニルオキシ)-1, 3-アダマンタンジオール、7-ビニルオキシ-1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3-ジメチル-5-ビニルオキシアダマンタン、1, 3-ジメチル-5, 7-ビス(ビニルオキシ)アダマンタン、3, 5-ジメチル-7-ビニルオキシ-1-アダマンタノール、1-カルボキシ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-アミノ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-ニトロ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-スルホ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-*t*-ブチルオキシカルボニル-3-ビニルオキシアダマンタン、4-オキソ-1-ビニルオ

キシアダマンタン、1-ビニルオキシ-3-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(ビニルオキシメチル)アダマンタン、1-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-エチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1, 3-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。環Zが式(6)で表される基であるビニルエーテル化合物のなかでも、特に、 $m=2$ 又は3である化合物、 $n=1$ である化合物、又は $b=1\sim3$ である化合物が好ましい。また、 $b=0$ である化合物も好ましい。

【0042】環Zが式(7)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、2, 5-ビス(ビニルオキシ)ノルボルナン、2, 3-ビス(ビニルオキシ)ノルボルナン、5-メトキシカルボニル-2-ビニルオキシノルボルナン、2-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(ビニルオキシメチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシペンチル)ノルボルナン、3-ヒドロキシ-4-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、3, 4-ビス(ビニルオキシ)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、3-ヒドロキシ-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、3, 8-ビス(ビニルオキシ)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、3-メトキシカルボニル-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、3-メトキシカルボニル-9-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、3-ヒドロキシメチル-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、3-ヒドロキシメチル-9-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、8-ヒドロキシ-3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、9-ヒドロキシ-3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。環Zが式(7)で表される基であるビニルエーテル化合物のなかでも、特に、 $p=0$ で且つ $c=2\sim4$ である化合物、 $p=0$ で且つ $n=1$ である化合物、 $p=1$ で且つ $c=1\sim4$ である化合物、 $p=0$ 、 $c=1$ で且つ $X^3$ がヒドロキシル基以外の基である化合物が好ましい。また、 $p=0$ 又は1であり且つ $c=0$ である化合物、 $p=c=0$ で且つ $X^3$ がヒドロキシル基である化合物も好ましい。



13

【0043】環Zが式(8)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、8-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3,5-ジオン、4-ビニルオキシ-11-オキサペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]ペンタデカン-10,12-ジオン、及びこれらに対応するイソプロベニルエーテル類などが挙げられる。

【0044】環Zが式(9)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、 $\alpha$ -ビニルオキシ- $\gamma$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -トリメチル- $\alpha$ -ビニルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\beta$ -メトキシカルボニル- $\alpha$ -ビニルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、8-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オン、9-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オン、8,9-ビス(ビニルオキシ)-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オン、及びこれらに対応するイソプロベニルエーテル類などが挙げられる。

【0045】環Zが式(10)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、4-ビニルオキシ-2,7-ジオキサビシクロ[3.3.0]オクタン-3,6-ジオン、及びこれらに対応するイソプロベニルエーテル類などが挙げられる。

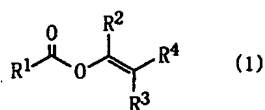
【0046】環Zが式(11)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オン、5-メチル-5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オン、9-メチル-5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オン、及びこれらに対応するイソプロベニルエーテル類などが挙げられる。

【0047】環Zが式(12)で表される基であるヒドロキシ化合物として、例えば、6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン、6,8-ビス(ビニルオキシ)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン、6-ヒドロキシ-8-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン、8-ヒドロキシ-6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン、及びこれらに対応するイソプロベニルエーテル類などが挙げられる。

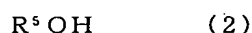
【0048】ビニルエーテル化合物は公知の方法により製造できる。また、前記式(3)で表されるビニルエーテル化合物は、遷移元素化合物の存在下、下記式(1)

【化7】

14



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は有機基を示す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は前記に同じ)で表されるビニルエステル化合物と、下記式(2)



(式中、R<sup>5</sup>は前記に同じ)で表されるヒドロキシ化合物とを反応させることにより得ることもできる。

【0049】前記R<sup>1</sup>における有機基としては、前記R<sup>5</sup>における有機基と同様のものが挙げられる。R<sup>1</sup>としては、特に、メチル基などのC<sub>1-3</sub>アルキル基及びフェニル基が好ましい。

【0050】式(1)で表されるビニルエステル化合物の代表的な例として、酢酸ビニル、酢酸イソプロベニル、酢酸1-プロベニル、酢酸2-メチル-1-プロベニル、酢酸1,2-ジメチル-1-プロベニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられる。

【0051】前記遷移元素化合物は単独で又は2以上を組み合わせ使用できる。遷移元素には、ランタン、セリウムなどのIIIA族元素(特にランタノイド元素);チタン、ジルコニウムなどのIVA族元素;バナジウムなどのVA族元素;クロム、モリブデン、タングステンなどのVIA族元素;マンガンなどのVIIA族元素;鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などのVIII族元素;銅、銀などのIB族元素が含まれる。これらの中でもVIII族元素が好ましく、特に白金族元素(ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金)、とりわけイリジウムが好ましい。

【0052】遷移元素化合物としては、例えば、遷移元素の単体(金属)、酸化物、硫化物、水酸化物、ハロゲン化合物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、硫酸塩、遷移元素を含むオキソ酸又はその塩、無機錯体などの無機化合物;シアン化物、有機酸塩(酢酸塩など)、有機錯体などの有機化合物が挙げられる。これらのなかでも特に有機錯体が好ましい。錯体の配位子には公知の配位子が含まれる。遷移元素化合物における遷移元素の価数は0~6程度、好ましくは0~3価であり、特にイリジウム化合物などの場合には1価又は3価が好ましい。

【0053】遷移元素化合物の代表的な例をイリジウムを例にとって示すと、例えば、金属イリジウム、酸化イリジウム、硫化イリジウム、水酸化イリジウム、フッ化イリジウム、塩化イリジウム、臭化イリジウム、ヨウ化イリジウム、硫酸イリジウム、イリジウム酸又はその塩(例えば、イリジウム酸カリウムなど)、無機イリジウム錯体[例えば、ヘキサアンミンイリジウム(III)]

塩、クロロペンタアンミンイリジウム(III)塩等]などの無機化合物;シアン化イリジウム、有機イリジウム錯体[例えば、トリス(アセチルアセトナト)イリジウム、ドデカカルボニル四イリジウム(0)、クロロトリカルボニルイリジウム(I)、ジ- $\mu$ -クロロテトラキス(シクロオクテン)ニイリジウム(I)、ジ- $\mu$ -クロロテトラキス(エチレン)ニイリジウム(I)、ジ- $\mu$ -クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I)、ジ- $\mu$ -クロロジクロロビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ニイリジウム(III)、トリクロロトリス(トリエチルホスフィン)イリジウム(III)、ペンタヒドリドビス(トリメチルホスフィン)イリジウム(V)、クロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、クロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、クロロエチレンビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジカルボニルイリジウム(I)、ビス{1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン}イリジウム(I)塩化物、ペンタメチルシクロペンタジエニルビス(エチレン)イリジウム(I)、カルボニルメチルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、(1, 5-シクロオクタジエン)(ジホスフィン)イリジウム(I)ハロゲン化物、1, 5-シクロオクタジエン(1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)イリジウム(I)ヘキサフルオロリン酸塩、(1, 5-シクロオクタジエン)ビス(トリアルキルホスフィン)イリジウム(I)ハロゲン化物、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムテトラフルオロボレート、(1, 5-シクロオクタジエン)(アセトニトリル)イリジウムテトラフルオロボレート等]などの有機化合物が挙げられる。

【0054】好ましいイリジウム化合物にはイリジウム錯体が含まれる。これらの中でも、有機イリジウム錯体、特に、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、1, 5-シクロオクタジエン、エチレン、ペンタメチルシクロペンタジエン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素;アセトニトリルなどのニトリル類;テトラヒドロフランなどのエーテル類を配位子として有する有機イリジウム錯体[例えば、ジ- $\mu$ -クロロテトラキス(シクロオクテン)ニイリジウム(I)、ジ- $\mu$ -クロロテトラキス(エチレン)ニイリジウム(I)、ジ- $\mu$ -クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I)、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムテトラフルオロボレート、(1, 5-シクロオクタジエン)(アセトニトリル)イリジウムテトラフルオロボレート等]が好ましい。イリジウム化合物は単独で又は2以上を混合して使用することができる。また、イリジウム化合物と他の遷移元素化合物とを併用することもできる。

【0055】イリジウム化合物以外の遷移元素化合物と

しては、上記イリジウム化合物に対応する化合物[例えば、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)ルテニウム、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)白金、ジクロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニロジウム等]などが例示できる。イリジウム化合物以外の遷移元素化合物においても、例えば、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、1, 5-シクロオクタジエン、エチレン、ペンタメチルシクロペンタジエン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素;アセトニトリルなどのニトリル類;テトラヒドロフランなどのエーテル類を配位子として有する有機錯体が特に好ましい。

【0056】遷移元素化合物は、そのまま又は担体に担持した形態で使用できる。前記担体としては、触媒担持用の慣用の担体、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ゼオライト、チタニア、マグネシアなどの無機の金属酸化物や活性炭などが挙げられる。担体担持型触媒において、遷移元素化合物の担持量は、担体に対して、例えば0.1~50重量%、好ましくは1~20重量%程度である。触媒の担持は、慣用の方法、例えば、含浸法、沈殿法、イオン交換法などにより行うことができる。

【0057】遷移元素化合物の使用量は、反応成分として用いるヒドロキシ化合物1モルに対して、例えば0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.3モル、さらに好ましくは0.005~0.1モル程度である。

【0058】式(1)で表されるビニルエステル化合物と式(2)で表されるヒドロキシ化合物との反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行われる。前記溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素;シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素;クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素;ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル;アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン;酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル;N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド;アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上を混合して用いられる。

【0059】式(1)で表されるビニルエステル化合物の使用量は、式(2)で表されるヒドロキシ化合物1当量に対して、例えば0.8~10当量、好ましくは1~8当量、さらに好ましくは1.5~5当量程度である。式(1)で表されるビニルエステル化合物を大過剰量用いてもよい。

【0060】反応系に塩基を存在させることにより一般

に反応速度が著しく増大する。塩基には無機塩基及び有機塩基が含まれる。無機塩基としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩などが挙げられる。

【0061】有機塩基としては、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウムなどのアルカリ金属有機酸塩（特に、アルカリ金属酢酸塩）；酢酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属有機酸塩；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド（式（2）で表されるヒドロキシ化合物に対応するアルカリ金属アルコキシドなど）；ナトリウムフェノキシドなどのアルカリ金属フェノキシド；トリエチルアミン、N-メチルピペリジンなどのアミン類（第3級アミンなど）；ピリジン、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントリンなどの含窒素芳香族複素環化合物などが挙げられる。上記の塩基の中でもナトリウムを含む塩基が好ましい。

【0062】塩基の使用量は、式（2）で表されるヒドロキシ化合物1モルに対して、例えば0.001~3モル、好ましくは0.005~2モル程度である。

【0063】反応は重合禁止剤の存在下で行ってもよい。反応温度は、反応成分や触媒の種類などに応じて適宜選択でき、例えば、20~200℃、好ましくは50~150℃、さらに好ましくは70~120℃程度である。反応は常圧で行ってもよく、減圧又は加圧下で行ってもよい。反応の雰囲気は反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの何れであってもよい。また、反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式などの何れの方法で行うこともできる。

【0064】上記方法では、反応により、温和な条件下で、対応する式（3）で表されるビニルエーテル化合物が生成する。反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0065】本発明のフォトレジスト用高分子化合物において、少なくとも1種のビニルエーテル化合物と共重合させる他の重合性化合物としては、ビニルエーテル化合物と共重合可能な単量体であれば特に限定されず、一般にフォトレジスト用高分子化合物の単量体として用い

られる化合物を使用できる。このような他の重合性化合物は1種又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0066】前記他の重合性化合物には、例えば、アダマンタン環等の脂環式骨格を含む（メタ）アクリル酸エステル、脂肪族第3級アルコールの（メタ）アクリル酸エステル、環状エーテル骨格を含む（メタ）アクリル酸エステル、ラクトン環を含む（メタ）アクリル酸エステル、置換基又は縮合環を有していてもよいノルボルネン等の環の内部にエチレン性二重結合を有する環式化合物、（メタ）アクリル酸などが含まれる。

【0067】前記脂環式骨格を含む（メタ）アクリル酸エステルの代表的な例として、例えば、1-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 5-ジメチルアダマンタン、1-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ジヒドロキシ-5-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1-*tert*-ブトキシカルボニル-3-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン、1-ヒドロキシ-3-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン、2-（メタ）アクリロイルオキシノルボルナン、2-（メタ）アクリロイルオキシメチルノルボルナンなどが挙げられる。

【0068】脂肪族第3級アルコールの（メタ）アクリル酸エステルの代表的な例として、例えば、*tert*-ブチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。環状エーテル骨格を含む（メタ）アクリル酸エステルの代表的な例として、例えば、2-テトラヒドロピラニルオキシ（メタ）アクリレート、2-テトラヒドロフラニルオキシ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0069】ラクトン環を含む（メタ）アクリル酸エステルの代表的な例として、例えば、 $\beta$ -（メタ）アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -（メタ）アクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -（メタ）アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -（メタ）アクリロイルオキシ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -（メタ）アクリロイルオキシ- $\gamma$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、5-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オン（=9-（メタ）アクリロイルオキシ-2-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-3-オン）、6-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オンなどが挙げられる。

【0070】環の内部にエチレン性二重結合を有する環式化合物の代表的な例として、例えば、無水マレイン酸、ノルボルネン、5-*tert*-ブトキシカルボニルノルボルネン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2

ーヒドロキシメチル-3-カルボン酸ラクトンなどが挙げられる。

【0071】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、単量体の種類に応じて、カチオン重合、ラジカル重合などポリオレフィン系ポリマーやアクリル系ポリマーを製造する際に用いる慣用の重合法により製造できる。重合は、溶液重合、熔融重合などの何れの方法で行ってもよい。重合開始剤、重合触媒としては、一般に用いられるものを使用できる。

【0072】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、Fedorsの方法[Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974)参照]による溶解度パラメーターの値(以下、単に「SP値」と称することがある)が $19.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} \sim 24.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  [=  $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} \sim 12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  =  $19.5 \text{ MPa}^{1/2} \sim 24.5 \text{ MPa}^{1/2}$ ]の範囲にあるのが好ましい。

【0073】このような溶解度パラメーターを有する高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を半導体基板(シリコンウェハー)に塗布して形成されたレジスト塗膜は、基板に対する接着性(密着性)に優れるとともに、アルカリ現像により解像度の高いパターンを形成することができる。溶解度パラメーターの値が $19.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ より低いと、基板に対する接着性が低下して、現像によりパターンが剥がれて残らないという問題が起こりやすい。また、溶解度パラメーターの値が $24.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ より大きいと、基板にはじかれて塗布することが困難になりやすい上、アルカリ現像液に対する親和性が高くなり、その結果、露光部と未露光部の溶解性のコントラストが悪くなって解像度が低下しやすくなる。

【0074】前記高分子化合物のSP値の上限は、より好ましくは $23.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、特に好ましくは $23.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。また、前記高分子化合物のSP値の下限は、より好ましくは $20.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、さらに好ましくは $21.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、特に好ましくは $22.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。

【0075】前記高分子化合物のSP値は、公知の方法、例えば、「ポリマーハンドブック(Polymer Handbook)」、第4版、VII-675頁～VII-711頁(特に、VII-680頁～VII-683頁)に記載の方法により求めることができる。より具体的には、前記SP値を求める方法として、溶解力試験法、浸透圧法、膨潤度法、濁り度法、比容法、固有粘度法、逆相ガスクロマトグラフィー法、屈折率法、双極子モーメント法、水素結合パラメーター法、グループ寄与法、ハンセンパラメーター法などが挙げられ、これらの方法により得られたSP値を本発明における前記高分子化合物のSP値として使用できる。なお、上記溶解力試験法において使用する溶媒は、前記文献の

表1(VII-683頁)に列記されている。

【0076】本発明では、フォトレジスト用高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、例えば1,000～5,000,000程度、好ましくは3,000～50,000程度であり、分子量分布(Mw/Mn)は、例えば1.5～3.5程度である。なお、前記Mnは数平均分子量(ポリスチレン換算)を示す。

【0077】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記本発明のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含んでいる。

【0078】光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩(例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど)、スルホニウム塩(例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど)、スルホン酸エステル[例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど]、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体(ジフェニルジスルホンなど)、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0079】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

【0080】フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂(例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など)などのアルカリ可溶成分、着色剤(例えば、染料など)、有機溶媒(例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルピトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など)などを含んでもよい。

【0081】このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜(レジスト膜)に光線を露光して(又は、さらに露光後ベークを行い)潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0082】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20 $\mu$ m、好ましくは0.3~2 $\mu$ m程度である。

【0083】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~500mJ/cm<sup>2</sup>程度である。

【0084】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物のアルカリ可溶性ユニットのカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

#### 【0085】

【発明の効果】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、耐エッチング性に優れ、微細なパターンを精度よく形成できる。また、基板に対して優れた密着性を有し、しかも高い透明性、アルカリ可溶性及び耐エッチング性を備えている。本発明のフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法によれば、微細なパターンを高い精度で形成することができる。

#### 【0086】

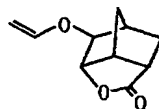
【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、構造式中の括弧の右下の数字は該モノマー単位のモル%を示す。

#### 【0087】製造例1

ジ- $\mu$ -クロロビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニイリジウム（I）[Ir(cod)Cl]<sub>2</sub>（6.7mg、0.01mmol）と炭酸ナトリウム（64mg、0.6mmol）のトルエン（1.0ml）混合液に、5-ヒドロキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オン（=2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-5-オン）（1mmol）及び酢酸ビニル（3mmol）を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、5-ヒドロキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オンの転化率は98%であり、下記式（14）で示される5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オン（=2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-5-オン）が収率96%で生成し

ていた。

#### 【化8】



(14)

[5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オンのスペクトルデータ]

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$ : 6.52 (d, 1H), 4.35 (dd, 1H), 4.03 (d, 1H), 4.32 (d, 1H), 3.81 (m, 1H), 3.18 (m, 1H), 2.65-2.50 (m, 2H), 2.13-1.96 (m, 2H), 1.78 (ddd, 1H), 1.65 (ddd, 1H)

#### 【0088】製造例2

ジ- $\mu$ -クロロビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニイリジウム（I）[Ir(cod)Cl]<sub>2</sub>（6.7mg、0.01mmol）と炭酸ナトリウム（64mg、0.6mmol）のトルエン（1.0ml）混合液に、1, 3-アダマンタンジオール（1mmol）及び酢酸ビニル（6mmol）を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1, 3-アダマンタンジオールの転化率は97%であり、1, 3-ビス（ビニルオキシ）アダマンタンが収率41%、3-ビニルオキシ-1-アダマンタノールが収率16%で生成していた。

[1, 3-ビス（ビニルオキシ）アダマンタンのスペクトルデータ]

MS m/e: 220, 177, 135, 121, 93, 79, 77

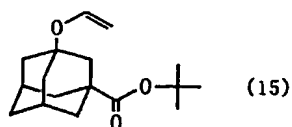
[3-ビニルオキシ-1-アダマンタノールのスペクトルデータ]

MS m/e: 194, 151, 133, 95, 93, 41

#### 【0089】製造例3

ジ- $\mu$ -クロロビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニイリジウム（I）[Ir(cod)Cl]<sub>2</sub>（6.7mg、0.01mmol）と炭酸ナトリウム（64mg、0.6mmol）のトルエン（1.0ml）混合液に、3-*t*-ブチルオキシカルボニル-1-アダマンタノール（1mmol）及び酢酸ビニル（3mmol）を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、3-*t*-ブチルオキシカルボニル-1-アダマンタノールの転化率は97%であり、下記式（15）で示される3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸 *t*-ブチルエステル（=1-*t*-ブチルオキシカルボニル-3-ビニルオキシアダマンタン）が収率82%で生成していた。

#### 【化9】



[3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸 t-ブチルエステルのスペクトルデータ]

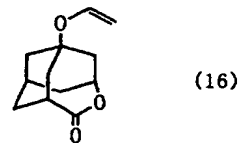
MS m/e: 278, 135, 93, 41

#### 【0090】製造例4

ジーμクロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> (6.7 mmol, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1<sup>3,8</sup>] ウンデカン-5-オン (=6-ヒドロキシ-3-オキサトリシクロ [4.3.1.1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オン) (1 mmol) 及び酢酸ビニル (3 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1<sup>3,8</sup>] ウンデカン-5-オンの転化率は82%であり、下記式 (16) で示される1-ビニルオキシ-

\*4-オキサトリシクロ [4.3.1.1<sup>3,8</sup>] ウンデカン-5-オン (=6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.3.1.1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オン) が収率72%で生成していた。

#### 【化10】



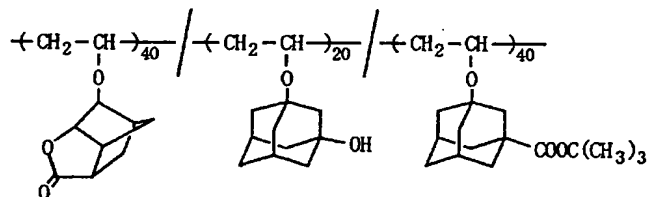
[1-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1<sup>3,8</sup>] ウンデカン-5-オンのスペクトルデータ]

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ: 6.62 (d, 1H), 4.25 (dd, 1H), 4.01 (d, 1H), 4.63 (m, 1H), 3.16 (m, 1H), 2.43 (m, 1H), 2.15-1.68 (m, 10H)

#### 【0091】実施例1

下記構造の高分子化合物の合成

#### 【化11】



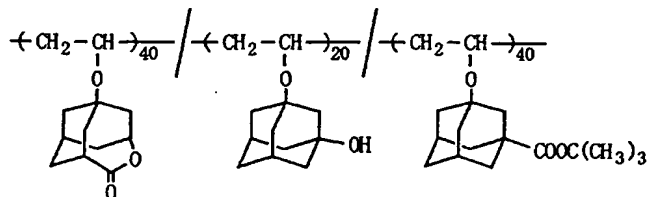
100 ml の丸底フラスコに、製造例1の方法で得られた5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0<sup>4,8</sup>] ノナン-2-オン 3.24 g (18.0 ミリモル)、製造例2の方法で得られた3-ビニルオキシ-1-アダマンタノール 1.75 g (9.0 ミリモル)、製造例3の方法で得られた3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸 t-ブチルエステル 5.01 g (18.0 ミリモル) と攪拌子を入れ、80℃で12時間真空乾燥した。乾燥窒素で常圧に戻した後、還流管及び3方コックを取り付け、水素化カルシウム上で蒸留し且つモレキュラーシーブ上で保存したベンゼン 16 g と、カールフィッシャー法で濃度を定めた含水ベンゼン (水分量 15 ミリモル/L) 16 g を乾燥窒素雰囲気下で入れた。反応系の温度を30℃に保ち、BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (東京化成(株)製) のベンゼン溶液 (濃度 62.5 ミリモル/L) 8 g を加えて重合を開始した。窒素

※窒素雰囲気下で1時間攪拌した後、少量のアンモニアを含有するメタノール 1 g を添加した。次いで、反応液をメタノール 500 ml に落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、テトラヒドロフラン 40 g に溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望のポリマー 8.68 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が12200、分子量分布が2.48であった。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>中) 分析では、1.5-2.7 ppm (ブロード) のほか、3.1 ppm、3.2 ppm、3.6 ppm、3.8 ppm、4.3 ppm 付近に強いシグナルが観測された。このポリマーのSP値は22.1 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>である。

#### 【0092】実施例2

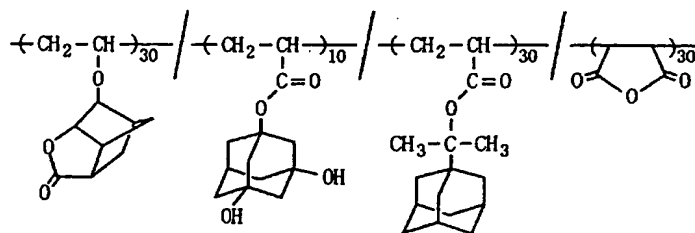
下記構造の高分子化合物の合成

#### 【化12】



100 ml の丸底フラスコに、製造例4の方法で得られた1-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1<sup>3,8</sup>] ウンデカン-5-オン 1.0 mmol、酢酸ビニル 3.0 mmol、炭酸ナトリウム 0.6 mmol、トルエン 1.0 ml、Ir(cod)Cl<sub>2</sub> 6.7 mmol、BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 8.0 g、含水ベンゼン 16 g、乾燥ベンゼン 16 g を加えて、80℃で12時間真空乾燥した。乾燥窒素で常圧に戻した後、還流管及び3方コックを取り付け、水素化カルシウム上で蒸留し且つモレキュラーシーブ上で保存したベンゼン 16 g と、カールフィッシャー法で濃度を定めた含水ベンゼン (水分量 15 ミリモル/L) 16 g を乾燥窒素雰囲気下で入れた。反応系の温度を30℃に保ち、BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (東京化成(株)製) のベンゼン溶液 (濃度 62.5 ミリモル/L) 8 g を加えて重合を開始した。窒素

1.  $1^{3.8}$ ] ウンデカン-5-オン 3.57 g (17.2 ミリモル)、製造例2の方法で得られた3-ビニルオキシ-1-アダマンタノール 1.66 g (8.6 ミリモル)、製造例3の方法で得られた3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸 *t*-ブチルエステル 4.77 g (17.2 ミリモル) と攪拌子を入れ、80℃で12時間真空乾燥した。乾燥窒素で常圧に戻した後、還流管及び3方コックを取り付け、水素化カルシウム上で蒸留し且つモレキュラーシーブ上で保存したベンゼン 16 g と、カールフィッシャー法で濃度を定めた含水ベンゼン (水分量 15 ミリモル/L) 16 g を乾燥窒素雰囲気下で入れた。反応系の温度を30℃に保ち、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (東京化成(株)製)のベンゼン溶液(濃度 62.5 ミリモル/L) 8 g を加えて重合を開始した。窒素雰囲気下で1時間攪拌した後、少量のアンモニアを含\*



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100 mlの丸底フラスコに、製造例1の方法で得られた5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-2-オン 2.97 g (16.5 ミリモル)、5-アクリロイルオキシ-1,3-ジヒドロキシアダマンタン 1.31 g (5.5 ミリモル)、1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン 4.10 g (16.5 ミリモル)、無水マレイン酸 1.62 g (16.5 ミリモル)、及び開始剤(和光純薬工業(株)製、商品名「V601」) 1.0 g を入れ、酢酸-*n*-ブチル 10 g に溶解させた。フラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち、窒素雰囲気下で6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール 1:1 (重量比) 混合液 500 g に落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸-*n*-ブチル 30 g に溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望のポリマー 7.5 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が11200、分子量分布が2.3であった。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ 中) 分析で

\*有するメタノール 1 g を添加した。次いで、反応液をメタノール 500 ml に落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、テトラヒドロフラン 40 g に溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望のポリマー 9.18 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が10300、分子量分布が2.25であった。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ 中) 分析では、1.5-2.5 ppm (ブロード) のほか、3.1 ppm、3.2 ppm、3.6 ppm、4.6 ppm 付近に強いシグナルが観測された。このポリマーのSP値は21.7 ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>である。

#### 【0093】実施例3

下記構造の高分子化合物の合成

#### 【化13】

は、0.5-2.5 ppm (ブロード) のほか、3.1 ppm、3.2 ppm、3.6 ppm、3.8 ppm、4.3 ppm 付近に強いシグナルが観測された。このポリマーのSP値は22.8 ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>である。

#### 【0094】試験例

実施例で得られたポリマー 100 重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 10 重量部とを溶媒である乳酸エチルと混合し、ポリマー濃度 17 重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。このフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウエハーにスピンコーティング法により塗布し、厚み 1.0  $\mu\text{m}$  の感光層を形成した。ホットプレート上で温度 100℃で150秒間プリバークした後、波長 247 nm のKrFエキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量 30 mJ/ $\text{cm}^2$ で露光した後、100℃の温度で60秒間ポストバークした。次いで、0.3 Mのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により60秒間現像し、純水でリンスしたところ、何れの場合も、0.25  $\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンが得られた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA09 AA14 AB16 AC04  
AC08 AD01 AD03 BE00 BE10  
BG00 CB08 CB41 CB43 CB45  
FA17  
4J100 AD07P BA11P BC03P BC09P  
BC12P BC53P BC55P CA01  
CA04 JA37